



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93100231 1

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C09K 5/00

[43]公开日 1994 年 8 月 3 日

[22]申请日 93.1.20

[71]申请人 北京科技大学

地址 100083北京市海淀区学院路30号

[72]发明人 龙 毅

[74]专利代理机构 北京科技大学专利代理事务所  
代理人 刘月娥

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 磁致冷机用磁性致冷材料

[57]摘要

本发明提供了一种磁致冷机用磁性致冷材料,以 Gd 为基加入适量 Tb、Dy、Hv、Er、La、Y 等稀土元素,按配比混合后放入真空度为  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  托的真空炉内熔炼,经反复多次熔炼后形成一系列组织均匀的固溶体,再在  $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$  温度退火 6~12 小时。可获得一系列磁增大,居里温度高,易复合,适于工业化生产的磁性致冷材料。

## 权 利 要 求 书

1. 一种磁致冷机用磁性致冷材料, 其特征在于以Gd为基加入Tb、Dy、Ho、Er、La、Y等稀土元素, 按配比混合后放入真空度为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 托的真空炉内熔炼, 再按常规进行反复多次的熔炼, 形成一系列组织均匀的固溶体, 再将铸锭在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 温度退火6~12小时。

2. 根据权利要求1所述的磁性致冷材料, 其特征在于Gd与其它稀土元素的配比为 $\text{Gd}_{1-x} \text{Tb}_x$  X为0~0.8,  $\text{Gd}_{1-x} \text{Dy}_x$  X为0~0.5,  $\text{Gd}_{1-x} \text{Ho}_x$  X为0~0.25,  $\text{Gd}_{1-x} \text{Er}_x$  X为0~0.25,  $\text{Gd}_{1-x} \text{La}_x$  X为0~0.1,  $\text{Gd}_{1-x} \text{Y}_x$  X为0~0.4。

# 说明书

## 磁致冷机用磁性致冷材料

本发明提供了一种磁致冷机用磁性致冷材料。

磁致冷技术因为其效率高于气体致冷，而且没有环境污染，引起了人们的极大兴趣。但是在室温附近（200-300K）温度范围内的磁致冷技术存在不少问题有待人们去突破；其中关键技术之一是探索具有大磁热效应的磁性材料。室温磁致冷技术采用的是 Ericsson 循环，该循环要求致冷材料在制冷温度范围内磁熵改变值  $\Delta S$  不仅越大越好，而且不随温度变化而变化，即在制冷温度范围内磁熵改变值  $\Delta S$  应保持为常数。室温范围内磁熵改变值最大的是金属 Gd (Adv. Cryogen. Eng. P. 719. 1988)。但是该材料的磁熵改变值随温度有显著的变化，不能满足 Ericsson 循环的要求。SU 1021889 提出采用单一的单晶 GdTb 材料作为磁致冷材料，单晶材料不易复合，制造价格偏高。专利 J6230840、J61183441 使用具有无数居里点集合的多相微晶及非晶材料作磁致冷材料，改善了材料的磁熵改变值的温度特性，使  $\Delta S$  在居里点附近较宽的温度范围内变化缓慢，以满足 Ericsson 循环的要求。但是  $\Delta S$  却比相应的结晶材料大大降低。而且制冷温度着重在 200K 以下。也有研究 Fe 基和 Cd 基化合物系列磁致冷材料来改善  $\Delta S$  的温度特性，但是它们的  $\Delta S$  仅有金属 Gd 的一半。

发明目的在于提供一种制冷温度在室温附近（200K 以上），具有大磁熵改变值的多晶稀土固溶体磁致冷系列材料，该材料的居里温度可以根据制冷温度而连续变化。这些材料组合使用，可以使  $\Delta S$  在制冷温度内近似为常数，满足 Ericsson 循环的要求，又

可以保证在制冷温度范围内有大的 $\Delta S$ 。

本发明的构成是以Gd为基加入Tb、Dy、Ho、Er、La、Y等稀土元素，其成分分配比为（原子比） $Gd_{1-x}Tb_x$   $x$ 为0~0.8， $Gd_{1-x}Dy_x$   $x$ 为0~0.5  $Gd_{1-x}Ho_x$   $x$ 为0~0.25， $Gd_{1-x}Er_x$   $x$ 为0~0.25  $Gd_{1-x}La_x$   $x$ 为0~0.1， $Gd_{1-x}Y_x$   $x$ 为0~0.4。按比例混合后放入真空度为 $10^{-5}$  ~  $10^{-6}$ 的真空炉内熔炼，再按常规进行反复多次熔炼，形成一系列组织均匀的固溶体，再将铸锭在800~1000℃温度退火6~12小时可得到一系列 $\Delta S_{max}$ 为16~24 KJ/m<sup>-3</sup> K的磁性致冷材料。由于Gd有大的磁矩，可以期望产生大的磁熵改变值 $\Delta S$ 。而在Gd中加入少量的一种或一种以上的L、Y、稀土元素，可以连续调节Gd的居里点，得到居里点不同的系列材料。同时因为Gd中加入的L、Y、稀土元素可以少量的连续的变化，因此至少不会大幅度减低Gd的磁性，影响材料的磁熵改变值。此外晶体结构相同的固溶体系列磁性材料复合后，它的磁熵改变值是单一材料的 $\Delta S$ 的迭加，结果在居里点附近可以得到大的并且近似为常数的磁熵改变值。

本发明的优点在于形成系列固溶体，易于复合，磁熵大、居里温度在室温附近且可调、适用于工业化应用。

附图对本发明进一步说明。

#### 实施例

使用原材料纯度均大于99%的Gd、Tb金属，将原材料按表1的成分分配比混合放入真空度为 $10^{-5}$ 托的真空炉内熔炼。为了得到组织均匀的铸锭，进行了反复多次的熔炼。随后让铸锭在900℃退火6个小时，使其进一步均匀化。对铸锭进行的X射线和扫描电镜分析结果

表明, 材料组织为均匀的 Gd-Tb 固溶体。从铸锭上切下  $\varnothing 2.5 \text{ mm}$  的圆柱样品, 利用振动样品磁强计进行了磁性测量实验, 以确定材料的居里点和计算磁熵改变值  $\Delta S$ 。样品的居里点如表 1 所示, 这些居里点数据是从测量低磁场 ( $H=8 \text{ kA m}^{-1}$ ) 下的磁热曲线上获得。可以看出, 随着 Tb 成分增加, 居里点逐渐下降。此外测试了样品在居里点附近的磁化曲线, 如图 1 所示。从图 1 得出磁场变化时材料的磁熵改变值, 如图 2 中实线所示。这里, 磁场的变化从 0 到  $0.8 \text{ MA m}^{-1}$ 。由于 Tb 成分增加, 居里点下降, 所以  $\Delta S$  的峰值也随 Tb 成分的增加向低温移动。GdTb 和 Gd 的实验磁熵改变值的最大值分别为:  $\Delta S_{\text{max Gd}_{80}\text{Tb}_{20}} = 20.6 \text{ KJ/m}^{-3} \cdot \text{K}$ ;  $\Delta S_{\text{max Gd}_{60}\text{Tb}_{40}} = 21.5 \text{ KJ/m}^{-3} \cdot \text{K}$ ;  $\Delta S_{\text{max Gd}} = 23.6 \text{ KJ/m}^{-3} \cdot \text{K}$ 。它们的磁熵改变值的最大值大于 Gd 的 87%。如果将 Gd 和 GdTb 混合使用, 其磁熵改变值将是单一材料的磁熵改变值的迭加, 结果在一定的温度范围内  $\Delta S$  近似为常数, 常数值为单一材料磁熵改变值  $\Delta S$  的最大值。如图 2 虚线所示。

表 1 GdTb 固溶体的成分及磁热性能

样品成分	Gd	Gd <sub>90</sub> Tb <sub>10</sub>	Gd <sub>80</sub> Tb <sub>20</sub>	Gd <sub>70</sub> Tb <sub>30</sub>	Gd <sub>60</sub> Tb <sub>40</sub>
居里温度(K)	292	289	284	277	272
磁熵最大值 KJ/m <sup>-3</sup> K	23.6		20.6		21.5

说明: 表中 Gd<sub>90</sub>Tb<sub>10</sub> 为 Gd 为 90%、Tb 为 10%, 均为原子百分比, 其它类推。

下面结合附图对本发明进一步说明:

图 1 为本发明在居里点附近的磁化曲线, 曲线 1 为温度 296.4K,

曲线 2 为 286.4K, 曲线 3 为 281.1K, 曲线 4 为 277K, 曲线 5 为 277.2K, 曲线 6 为 263.3K。

图 2 为本发明材料的磁熵改变值和温度的关系图。曲线 1 为  $Gd_{60}Tb_{40}$ , 曲线 2 为  $Gd_{80}Tb_{20}$ , 曲线 3 为 Gd, (下标数字为原子百分比)。

# 说明书附图

